

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/48076 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 5/29, 13/615 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島明雄 (KOJIMA, Akio) [JP/JP]. 小土井浩一 (KODOI, Kouichi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10272
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 26 日 (26.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, CZ, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ:
特願 2000-375593 2000 年 12 月 11 日 (11.12.2000) JP
特願 2001-176446 2001 年 6 月 12 日 (12.06.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ADAMANTANE COMPOUND

(54) 発明の名称: アダマンタン類の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a hydrocarbon having an adamantane structure which comprises isomerizing a C₁₀ or higher tricyclic saturated hydrocarbon with the aid of a solid acid catalyst containing one or more metals selected among metals in the Group VIII of the Periodic Table (Groups 8 to 12 of the New Periodic Table), wherein one or more monocyclic saturated hydrocarbons are added to the C₁₀ or higher tricyclic saturated hydrocarbon. Thus, an adamantane compound can be efficiently produced.

(57) 要約:

炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素を周期律表の第 VIII 族 (新周期律表では第 8 ~ 12 族) の金属の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属を含有する固体酸触媒を用いて異性化することによって、アダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、1 種又は 2 種以上の単環式飽和炭化水素を炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素に添加することにより、アダマンタン類を効率よく製造することができる。



WO 02/48076 A1

明 細 書

アダマンタン類の製造方法

技術分野

本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造する方法に関する。

背景技術

アダマンタンは、ジシクロペンタジエン（以下、DCPDと略記することがある。）を水添して得られるトリメチレンノルボルナン（以下、TMNと略記することがある。）を触媒により異性化させることによって得られる化合物である。工業的には、従来、触媒として塩化アルミニウムが用いられている。しかし、塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタンを製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある。しかも、この触媒は、反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。したがって、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することとなり、廃棄処理は環境汚染という問題を生じさせることになる。また、塩化アルミニウムは、腐食性が強いものであるため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある。さらに、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタンが着色するため、再結晶工程及び活性炭などによる脱色工程が必要となり、後処理が煩雑になるという欠点を有する。

他方、固体酸触媒として、希土類金属あるいはアルカリ土類金属を用いて陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、

コバルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている（特公昭 52-2909 号公報参照）。しかしながら、このような固体酸触媒を用いた場合でも、塩化水素を共存させないと、アダマンタンの収率が低い（TMN 転化率 79.5%，アダマンタン選択率 10.1%，アダマンタン収率 8.0%）。したがって、塩化水素は、必要不可欠であり、塩化水素の強い腐食性のため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある（特公昭 52-2909 号公報参照）。

発明の開示

本発明は、塩化水素を用いなくて、固体酸触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造しうる方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究の結果、異性化反応を単環式飽和炭化水素の存在下で行うことによって、上記課題を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素を周期律表の第 VIII 族（新周期律表では第 8～12 族）の金属の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属を含有する固体酸触媒を用いて異性化することによって、アダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、1 種又は 2 種以上の単環式飽和炭化水素を炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素に添加することを特徴とするアダマンタン類の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法に使用する触媒は、前記のように、周期律表の第 VIII 族（新周期律表では第 8～10 族）の金属から選ばれた 1 種

又は2種以上の金属を含有する固体酸触媒である。

ここで、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属としては、特に制限はなく、鉄，コバルト，ニッケル，ルテニウム，ロジウム，パラジウム，オスミウム，イリジウム及び白金があり、これらのうち、白金が特に好ましい。

本発明の方法に用いる固体酸触媒としては、各種ゼオライト（A型，B型，L型，X型，Y型，ZSM型など）を始め、シリカアルミナ，アルミナ，ヘテロポリ酸等の金属酸化物を挙げることができ、特にX型又はY型のゼオライトが好適である。

以下、ゼオライトを固体酸触媒とする場合について以下説明する。

本発明に用いる触媒は、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）から選ばれた1種又は2種以上の金属をイオン交換法又は含浸法によってゼオライトに含有させることによって製造することができる。

イオン交換法の場合、上記のような金属をそれぞれ、例えば、金属塩又は金属錯塩水溶液としてゼオライトと接触させ、Y型やX型のゼオライト中のカチオンサイト（例えば、 H^+ ， NH_4^+ など）をイオン交換し、乾燥し、焼成することによって得られる。また、含浸法の場合、金属塩又は金属錯塩水溶液と混合した後、ロータリーエバポレーター等を用いて蒸発乾固させ、含浸担持させればよい。

本発明に用いる固体酸触媒において、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）から選ばれた1種又は2種以上の金属の含有量は、特に制限はないが、0.1重量%以上であるのが好ましい。

触媒の形状は、粉末，粒状など任意であってよい。

本発明の方法に用いる原料物質は、炭素数10以上の三環式飽和

炭化水素であり、具体的には、例えば、トリメチレンノルボルナン（テトラヒドロジシクロペンタジエン）、ジメチルトリメチレンノルボルナン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1, 2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、9-メチルパーヒドロアントラセンなどである。これらの三環式飽和炭化水素は、公知の方法、例えば、対応する不飽和炭化水素の水素添加によって製造することができる。

本発明においては、上記のような三環式飽和炭化水素の異性化反応を、単環式飽和炭化水素、すなわち、シクロパラフィンの存在で行う。ここで、単環式飽和炭化水素としては、環員3～8の飽和炭化水素であるのが好ましく、これらは場合により低級アルキル基で置換されていてもよい。好ましい単環式飽和炭化水素としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどが挙げられる。特に、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が好適である。

ここで単環式飽和炭化水素の添加量は、特に制限はなく、各種状況に応じて選定すればよいが、通常は三環式飽和炭化水素1モルに対して、0.01～3モル、好ましくは0.1～2モルの範囲で選定する。

本発明の方法における異性化反応は、上記の触媒の存在下に、反応温度が150～500℃、好ましくは200～400℃、反応圧力が常圧若しくは加圧の条件で行う。反応形式は、連続式又は回分式であってよい。この反応を水素の共存下で行うのが、アダマンタン類の収率向上の点から好ましい。

触媒の使用量は、回分式の場合、0.01～2、好ましくは

0.05～1とする。

触媒の再生は、空气中で焼成するなどの方法で行うことができる。

次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例 1

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5.0 の Na 型 Y 型ゼオライト (以下 NaY と称する) 235 g を 2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに硫酸アンモニウム 114 g を添加溶解した後、60℃ に加温して 30 分間攪拌した。このスラリーを濾過後 2500 g の純水をかけて洗浄した。これを 110℃ で一晩乾燥し、空气中 600℃ で 3 時間焼成して 1 次イオン交換品を得た。この 1 次イオン交換品を純水 2000 g に懸濁し、これに 228 g の硫酸アンモニウムを添加後、95℃ に加温して 30 分間攪拌した。その後 2000 g の純水で洗浄した。この操作を 3 回繰り返す、得られた 2 次イオン交換品を NH_4 型 Y 型ゼオライト (以下 NH_4 Y と称する) とした。得られた NH_4 Y 178 g を管状容器に入れ、100% 水蒸気下、510℃ で 30 分間スチーミングを行った。これを純水 2000 g に攪拌懸濁した後、25% 硫酸 283 g を 30 分かけて添加した。その後スラリーの液温を 95℃ に上げ、1 時間酸処理を行った。これを濾過後洗浄し、110℃ で一晩乾燥してプロトン型超安定 Y 型ゼオライト (以下 HUSY と称する) を得た。この HUSY の格子定数は 24.47 であり、これより Breck の式より求めた $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 10.4 であった。得られた HUSY 170 g を 2000 g の純水に攪拌懸濁し、これに 1.71% 塩化テトラアンミン白金水溶液を 180 g 添加し、60℃ で 30 分間攪拌した。これを濾過洗浄したものを 110℃ で一晩乾燥して

0.93%Pt/HUSYを得た。

上記の操作で得られた触媒4gをステンレス鋼(SUS)製の反応管に充填し、常圧、空気気流下300℃で3時間焼成した。窒素置換した後、常圧、水素気流下300℃で3時間水素還元した。その後、TMNとエチルシクロヘキサン(以下、ECHと略記することがある。)の混合溶液(TMN:ECH=1:1重量比)及び水素の供給を開始し、250℃、2MPa、重量空間速度(WHSV)=1.2h⁻¹(TMN基準)、水素/TMNモル比=2の条件で連続的に反応を行った。TMN供給開始40時間後の反応結果を第1表に示す。

なお、TMN転化率及びアダマンタン選択率は、それぞれ下記の式により算出したものである。

$$\text{TMN 転化率} = (1 - \text{反応後の TMN 重量} / \text{反応前の TMN 重量}) \times 100$$

$$\text{アダマンタン 選択率} = [\text{生成アダマンタン重量} / (\text{反応前の TMN 重量} - \text{反応後の TMN 重量})] \times 100$$

比較例 1

原料TMNにECHを添加せず、WHSV=2.4h⁻¹(TMN基準)で反応を行った以外は、実施例1と同様に触媒の調製、触媒の前処理及び反応を行った。TMN供給開始40時間後の反応結果を第1表に示す。

実施例 2

SiO₂/Al₂O₃モル比が5.0のNa型Y型ゼオライト(以下NaYと称する)235gを2000gの純水に攪拌懸濁し、これに希薄な硫酸を添加して懸濁スラリーのpHを5.5とした。別に硝酸ランタン六水和物246gを500gの温水に溶解した。

この硝酸ランタン溶液を先の懸濁スラリーに徐々に混合した。その後 90℃ に加温して、30 分間攪拌後、濾過洗浄した。これを 110℃ で一晩乾燥後、600℃ で 3 時間焼成した。

この粉末を再度 2000 g の純水に攪拌懸濁したスラリーに硝酸アンモニウム 228 g を添加し、95℃ で 30 分間攪拌した。その後濾過洗浄した。洗浄ケーキを再度 2000 g の水に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して 2 回行った。その後 110℃ で一晩乾燥し、これを管状容器に入れ、100% 水蒸気下、510℃ で 30 分間スチーミングを行った。得られた粉末を純水 2000 g に懸濁し、25% 硫酸 32 g をゆっくり添加した後、95℃ で 30 分間加熱した。その後濾過洗浄を行った。これを再度純水 2000 g に懸濁し、180 g の 1.71% 塩化テトラアンミン白金水溶液を添加して、60℃ で 30 分間攪拌を行った。これを濾過洗浄した後、110℃ で一晩乾燥して白金を 0.87% イオン交換により担持した La 含有 Y 型ゼオライト（以下 0.87% Pt/La USY と略記することがある）を得た。

上記操作によって得られた触媒 4 g を SUS 製の反応管に充填し、常圧、空気気流下 300℃ で 3 時間焼成した。窒素置換した後、常圧、水素気流下 300℃ で 3 時間水素還元した。その後、TMN とエチルシクロヘキサン（以下、ECH と略記することがある。）の混合溶液（TMN : ECH = 1 : 1 重量比）及び水素の供給を開始し、250℃、2 MPa、WHSV = 1.2 h⁻¹（TMN 基準）、水素 / TMN モル比 = 2 の条件で連続的に反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

比較例 2

原料 TMN に ECH を添加せず、WHSV = 2.4 h⁻¹（TMN

基準)で反応を行った以外は、実施例 2 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

実施例 3

反応温度 300℃で反応を行った以外は、実施例 2 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

実施例 4

ECH の代わりにシクロヘキサン（以下、CH と略記することがある。）を添加した以外は、実施例 3 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

比較例 3

反応温度 300℃で反応を行った以外は、比較例 2 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

実施例 5

反応温度 325℃、反応圧力 5 MPa で反応を行った以外は、実施例 2 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

比較例 4

原料 TMN に ECH を添加せず、 $WHSV = 2.4 \text{ h}^{-1}$ (TMN 基準)で反応を行った以外は、実施例 5 と同様に触媒の調製，触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

実施例 6

反応温度 350℃ で反応を行った以外は、実施例 5 と同様に触媒の調製、触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

比較例 5

原料 TMN に ECH を添加せず、 $WHSV = 2.4 \text{ h}^{-1}$ (TMN 基準) で反応を行った以外は、実施例 6 と同様に触媒の調製、触媒の前処理及び反応を行った。TMN 供給開始 40 時間後の反応結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	触 媒	添加物	反応温度 (℃)	反応圧力 (℃)	TMN 転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)
実施例 1	Pt/HUSY	ECH	250	2	99.7	10.0
比較例 1	同上	なし	同上	同上	46.4	10.0
実施例 2	Pt/LaUSY	ECH	同上	同上	91.8	15.1
比較例 2	同上	なし	同上	同上	37.1	13.0
実施例 3	同上	ECH	300	同上	43.4	21.5
実施例 4	同上	CH	同上	同上	17.8	30.2
比較例 3	同上	なし	同上	同上	21.6	15.5
実施例 5	同上	ECH	325	5	99.5	15.5
比較例 4	同上	なし	同上	同上	91.2	15.3
実施例 6	同上	ECH	350	同上	99.7	13.2
比較例 5	同上	なし	同上	同上	95.2	12.8

上記第 1 表から明らかなように、ECH を用いた場合には、TMN の転化率が大きく向上し、CH を用いた場合には、アダマンタンの選択率が大きく向上することがわかる。

産業上の利用可能性

本発明により、三環式飽和炭化水素の異性化反応を単環式飽和炭化水素の存在で行うことにより、原料の三環式飽和炭化水素の転化率及びアダマントン選択率を著しく向上することができ、しかも、製造時に塩化水素など、腐食性の強い物質を用いないので、製造装置に耐腐食性の材料を用いる必要がなく、アダマントン類を安価に効率よく製造することができる。

請求の範囲

1. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～12族）の金属の中から選ばれた1種又は2種以上の金属を含有する固体酸触媒を用いて異性化することによって、アダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、1種又は2種以上の単環式飽和炭化水素を炭素数10以上の三環式飽和炭化水素に添加することを特徴とするアダマンタン類の製造方法。
2. 単環式飽和炭化水素が、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物である請求の範囲第1項記載のアダマンタン類の製造方法。
3. 周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～12族）の金属が、白金である請求の範囲第1項記載のアダマンタン類の製造方法。
4. 固体酸触媒が、Y型ゼオライトである請求の範囲第1項記載のアダマンタン類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C5/29, 13/615

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C5/22-5/31, 13/615

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu), 16 March, 1976 (16.03.1976) & JP 49-133362 A & JP 52-2909 B2 & JP 50-32154 A & JP 52-12706 B2 & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A	1-4
A	JP 60-246333 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 December, 1985 (06.12.1985) (Family: none)	1-4
A	JP 4-202143 A (Kawasaki Steel Corporation), 22 July, 1992 (22.07.1992), Claims 4,5 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 January, 2002 (21.01.02)	Date of mailing of the international search report 29 January, 2002 (29.01.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C5/29, 13/615		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C5/22-5/31, 13/615		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu) 1976. 03. 16 & JP 49-133362 A & JP 52-2909 B2 & JP 50-32154 A & JP 52-12706 B2 & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A	1-4
A	JP 60-246333 A (出光興産株式会社) 1985. 12. 06 (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21. 01. 02	29.01.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤森 知郎	4H 9357
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-202143 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 07. 22, 請求の範囲4および5 (ファミリーなし)	1-4